

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 4 5 4 1 2

(43) 公開日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 2 月 1 7 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01F 7/02			C01F 7/02	D
				Z
B01J 23/02			B01J 23/02	A
23/10			23/10	A
32/00			32/00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 1 1 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平 8 - 2 0 1 6 7 0

(22) 出願日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 7 月 3 1 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 0 9 3

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

(72) 発明者 山西 修

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 浜野 誠一

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学  
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 耐熱性遷移アルミナ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 遷移アルミナを酸性スラリー溶液中に分散し、酸性スラリーとして金属製基体に被覆し触媒担体を製造する場合、遷移アルミナが解膠せず、被覆物を乾燥、固化後も乾固品にクラックが生ぜず、細孔容積が大きく、耐熱性に優れた遷移アルミナを提供する。

【解決手段】 Na、O 含有量が 0. 1 0 重量% 以下で、初期 B E T 比表面積が  $90 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であり、細孔半径  $32 \sim 1000 \text{ \AA}$  の細孔容積が  $0. 5 \text{ cc} / \text{g}$  以上の遷移アルミナ粒子表面を、隣接した粒子が部分的に融着しかつ外表面から該遷移アルミナ粒子への連通孔を有するアルミナ製外郭で被覆してなる平均粒子径  $1 \sim 5 \text{ } \mu\text{m}$  の耐熱性遷移アルミナ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Na、O含有量が0.10重量%以下で、初期BET比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、細孔半径 $32\sim 1000\text{ \AA}$ の細孔容積が $0.5\text{ cc/g}$ 以上の遷移アルミナ粒子表面を、隣接した粒子が部分的に融着しかつ外表面から該遷移アルミナ粒子への連通孔を有するアルミナ製外郭で被覆してなる平均粒子径 $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の耐熱性遷移アルミナ。

【請求項2】 外郭に被覆された遷移アルミナ粒子が、Na、O含有量が0.10重量%以下で、初期BET比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $1100^\circ\text{C}\cdot 5$ 時間焼成後のBET比表面積が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、La、Ba、Siから選択した1種類以上の元素を含む場合は $1200^\circ\text{C}\cdot 5$ 時間焼成後のBET比表面積が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、細孔半径 $32\sim 1000\text{ \AA}$ の細孔容積が $0.5\text{ cc/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の耐熱性遷移アルミナ。

【請求項3】 外郭を形成するアルミナが、遷移アルミナ粒子100重量部に対し $3\sim 30$ 重量部であることを特徴とする請求項1記載の耐熱性遷移アルミナ。

【請求項4】 外郭を形成するアルミナが遷移アルミナであることを特徴とする請求項1記載の耐熱性遷移アルミナ。

【請求項5】 耐熱性遷移アルミナをpH4の硝酸酸性スラリー中で3分間攪拌処理後も、その外郭が実質的に処理前の形態を保持してなることを特徴とする請求項1記載の耐熱性遷移アルミナ。

【請求項6】 pH4の硝酸酸性スラリー中で攪拌処理後、乾燥・固化した後の粉体物性が、全細孔容積 $0.5\text{ cc/g}$ 以上で、細孔半径 $500\text{ \AA}$ 以下の細孔容積が $0.4\text{ cc/g}$ 以上、細孔半径 $1000\text{ \AA}$ 以上の細孔容積が $0.1\text{ cc/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の耐熱性遷移アルミナ。

【請求項7】 Na、O含有量が0.10重量%以下で、初期BET比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、細孔半径 $32\sim 1000\text{ \AA}$ の細孔容積が $0.5\text{ cc/g}$ 以上の遷移アルミナ粒子（中郭）表面に、アルミニウム化合物をアルミナ換算で該遷移アルミナ100重量部に対し、 $3\sim 30$ 重量部被覆し、次いで被覆処理したアルミニウム化合物を、中郭である遷移アルミナが $\alpha$ 転移する温度未満で、被覆層を形成するアルミナが隣接部に於いて部分的に融着し、かつ被覆層の外表面から中郭の遷移アルミナ粒子表面に達する連通孔を形成し得る如く焼成してなる平均粒子径 $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の耐熱性遷移アルミナの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性遷移アルミナおよびその製造方法に関する。更に詳細には酸性スラリーとして金属製基体等に被覆され適用される自動車や

二輪車排気ガス浄化用触媒等の触媒担体に特に適した耐熱性遷移アルミナ及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】自動車排ガス除去、二輪車排ガス除去、更には、ガスタービンやボイラー等の高温下での触媒反応分野への、触媒或いは触媒担体は、近年ますます多用化の傾向にある。これら分野に用いられる担体は比表面積の高い触媒担体、通常 $\gamma$ -アルミナを主体とする遷移アルミナが多く使用されているが、これら担体の使用温度は $900^\circ\text{C}$ 以上、時には $1000^\circ\text{C}$ 、さらには $1200^\circ\text{C}$ を超える場合もあり、この条件下の使用において初期比表面積が高く、かつ高温雰囲気下の処理に於いても、比表面積の低下が少ない耐熱性に優れた特性を有する触媒担体が要求されている。

【0003】これら用途では遷移アルミナは耐熱性のセラミックスや金属性無機繊維よりなる触媒担体表面に強固に被着できるように、酸性スラリーとして被覆処理される場合がある（例えば特開平3-38250号公報）。しかしながら、酸性溶液で遷移アルミナをスラリー化する上記方法に於いては、酸によりアルミナが解膠・溶解・収縮し、粉体の形態が維持できず、その触媒担体表面に被着したスラリーを乾燥・固化せしめると、基体上に被覆された遷移アルミナは著しく細孔容積および比表面積の低下を生起する。

【0004】また近年触媒担体としてセラミックハニカムは機械的衝撃に弱いと、例えば特開昭63-7848号公報のように機械的衝撃に優れたSUS等の金属製担体の開発が進められている。しかし金属製担体は、セラミックハニカムに比べ表面が平滑なため担体表面に被着せしめた遷移アルミナ粉末含有スラリーは、乾燥・固化時に著しい凝集、収縮を起し、金属担体上に得られた乾燥後の被覆層はクラックを有し、被覆層の剥離、脱落が生じやすいため触媒担体として使用できない等の不都合を生起する場合がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる事情に鑑み、本発明者等は、高い初期BET比表面積を有し、かつ $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温雰囲気下の使用においても、比表面積低下が少なく優れた耐熱性を有し、且つ、セラミックや金属等の触媒担体表面に、酸性スラリー状態で被覆せしめ乾燥・固化した場合であっても、その基体上に於いて著しい細孔容積の低下がない、更にはクラックの発生や被覆触媒層の脱落のない、高温耐熱性に優れた遷移アルミナを見出す事を目的として鋭意検討した結果、従来特開平4-270114号公報等で既に公知の、初期BET比表面積が高く、高温耐熱性にも優れ、細孔容積も大きい特定の遷移アルミナ粒子表面を、アルミニウム化合物で被覆処理し、二重構造を有する耐熱性遷移アルミナとなす場合には、上記目的を全て満足することを見出

し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、Na、O含有量が0.10重量%以下で、初期BET比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、細孔半径 $32\sim 1000\text{ \AA}$ の細孔容積が $0.5\text{ cc/g}$ 以上の遷移アルミナ粒子表面を、隣接した粒子が部分的に融着しかつ外表面から該遷移アルミナ粒子表面への連通孔を有するアルミナ製外郭で被覆してなる平均粒子径 $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の耐熱性遷移アルミナを提供するにある。

【0007】さらに、本発明は、Na、O含有量が0.10重量%以下で、初期BET比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、細孔半径 $32\sim 1000\text{ \AA}$ の細孔容積が $0.5\text{ cc/g}$ 以上の遷移アルミナ粒子（中郭）表面に、アルミニウム化合物をアルミナ換算で該遷移アルミナ100重量部に対し、 $3\sim 30$ 重量部被覆し、次いで被覆処理したアルミニウム化合物を、中郭である遷移アルミナが $\alpha$ 転移する温度未満で、被覆層を形成するアルミナが隣接部に於いて部分的に融着し、かつ被覆層の外表面から中郭の遷移アルミナ粒子表面に達する連通孔を形成し得る如く焼成してなる平均粒子径 $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の耐熱性遷移アルミナの製造方法を提供するにある。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の耐熱性遷移アルミナは、単的に表現するならば、極めて細孔容積、初期BET比表面積、高温雰囲気に於ける耐熱性にも優れた遷移アルミナ粒子を中郭とし、該遷移アルミナ表面を、酸性溶液中においても実質的に収縮・凝集することなく形態を維持し得るアルミナで被覆し外郭を構成してなる、所謂、2重構造を有するアルミナである。

【0009】本発明に於いて遷移アルミナとは、通常当該分野において使用される言葉の範囲を越えるものでなく、水酸化アルミニウム等を加熱し、 $\alpha$ アルミナになる過程のものをいい、具体的には $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\kappa$ 、 $\chi$ 等の結晶形態を有するものであり、就中 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\eta$ 晶の遷移アルミナである。

【0010】本発明において用いられる中核としての遷移アルミナ粒子は、該遷移アルミナ中のNa、O量が約0.10重量%以下、好ましくは約0.05重量%以下であり、初期BET比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、細孔半径 $32\sim 1000\text{ \AA}$ の細孔容積が $0.5\text{ cc/g}$ 以上である。遷移アルミナ中のNa、O量が0.10重量%を越えると、使用雰囲気に於いてリン化合物が存在する場合には、 $700^\circ\text{C}\cdot 3$ 時間程度の加熱処理でもそのBET比表面積は約 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 未満となり、耐熱性の低下が生じる場合がある。

【0011】本発明に用いられる遷移アルミナは、その高温耐熱性を付与する目的で、アルミナ中にランタン、バリウム、珪素等を含有せしめてもよい。これらの添加

量は添加元素により異なり、一義的ではないが、例えばランタンを用いる場合には、元素換算でアルミナ100重量部に対しランタンを約1重量部 $\sim 12$ 重量部、バリウムを用いる場合には、元素換算でアルミナ100重量部に対しバリウムを約1重量部 $\sim 20$ 重量部、珪素を用いる場合には、元素換算でアルミナ100重量部に対し約1重量部 $\sim 15$ 重量部の範囲で使用される。該添加量が上記範囲より少ない場合には高温使用時の比表面積低下抑制効果が十分でなく、他方多すぎる場合には $1200^\circ\text{C}$ 程度での使用時に比表面積の大幅な低下が起こる。勿論、上記物性を有する範囲内で他の金属成分、例えばカリウム、マグネシウム、カルシウム、ネオジウム、プラセオジウム、ユウロピウム、サマリウム、ジルコニウム、セリウム、銅、鉄、白金、パラジウム、ロジウム、ニッケル、ビスマス、モリブデン、チタン等を共存させても良い。上記範囲でアルミナ中にランタン、バリウム、珪素の少なくとも1種を含有せしめる場合には、 $1200^\circ\text{C}\cdot 5$ 時間の加熱処理を行った後も、そのBET比表面積は $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の耐熱性を有する。

【0012】本発明に用いられる遷移アルミナは、上記物性を有していればよく、特にその製造方法は限定されるものではない。例えば、通常の中和析出法により得られる水酸化アルミニウムを焼成して得た遷移アルミナ、アルコキシアルミニウムの加水分解により得られる水酸化アルミニウムを焼成して得た遷移アルミナ、バイヤー法により得られる水酸化アルミニウムを焼成して得た遷移アルミナや、これら水酸化アルミニウムを瞬間仮焼して得られた遷移アルミナ、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミニウム明礬、炭酸アルミニウムドーソナイト等各種アルミニウム塩を熱分解して得られた遷移アルミナ、更にはアルミナソルを瞬間乾燥や臨界乾燥して得られたアルミナゲルも利用できる。La、Ba、Siを含有せしめる場合はその添加方法は特に限定されるものではなく、共沈法、含浸法、溶液混合法等各種の製法が利用できる。

【0013】就中、硫酸アルミニウムを加熱・熱分解を経由して得られる遷移アルミナは、低コストで細孔容積が大きいことより、本発明の中核遷移アルミナとしてその適用が推奨される。上記硫酸アルミニウムの加熱・熱分解法に用いる原料の硫酸アルミニウムとして、Na、O含量が少ない水酸化アルミニウムから合成した硫酸アルミニウムや、高純度アルミニウム箔エッチングあるいは陽極酸化廃液から合成した硫酸アルミニウム、高純度アルミニウム、高純度水酸化アルミニウム、高純度アルミナ等から合成した硫酸アルミニウムや、明礬を分解して得た硫酸アルミニウム等が挙げられるが、廉価である点より前2者が好ましい。硫酸アルミニウムの形態は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される固体状、あるいは液体状の硫酸アルミニウムが使用される。また硫酸基が一部水酸基で置き換わった塩基性硫酸アルミニウムA

10

20

30

40

50

1: (SO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub> (OH)<sub>2x</sub> · nH<sub>2</sub>O が使用できる。置換量 x は、得られる遷移アルミナが本発明の性能を有すれば特に限定されないが、通常 x は 0.4 以下である。また通常 n は 0 ~ 52 である。明礬を原料として使用する場合は、所望の遷移アルミナが得られる範囲に於いてアンモニウムイオンを含むことができる。また所望の遷移アルミナが得られる範囲に於いて硫酸アルミニウムに他のアルミニウム塩、例えば塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硝酸アルミニウム、蟻酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、酸化アルミニウムおよび酢酸アルミニウムやアルミナ水和物あるいはアルミニウムアルコキサイド等を併用しても良い。

【0014】遷移アルミナ中へのランタン化合物の添加方法は、硫酸アルミニウムを合成する過程で水酸化アルミニウムに混合する方法、硫酸アルミニウムにランタン化合物を混合し熱分解して遷移アルミナを得る方法、および硫酸アルミニウムを熱分解して得たアルミナにランタン化合物を均一に含浸させた後、ランタン化合物を分解させる方法がある。

【0015】上記方法で使用されるランタン化合物は、水酸化アルミニウムと混合して用いる場合には、水酸化アルミニウム水溶液に均一分散するか、または硫酸と反応して均一に硫酸アルミニウム中に分散するものがよく、例えば酸化ランタン、酢酸ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、炭酸ランタン、塩化ランタン等が適用される。硫酸アルミニウムとランタン化合物を混合し熱分解する方法においては、硫酸酸性水溶液として溶解状態を呈するものが良く、例えば酸化ランタン、酢酸ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、炭酸ランタン、塩化ランタン等が適用される。硫酸アルミニウムを熱分解して得たアルミナにランタン化合物を均一に含浸させた後、ランタン化合物を分解させる方法においては、水溶液が酸またはアルカリに溶解するものが良く例えば酸化ランタン、酢酸ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、炭酸ランタン、塩化ランタン等が適用される。

【0016】遷移アルミナ中へのバリウム化合物の添加方法は、硫酸アルミニウムを合成する過程で水酸化アルミニウムに混合する方法、硫酸アルミニウムにバリウム化合物を混合し熱分解して遷移アルミナを得る方法、および硫酸アルミニウムを熱分解して得たアルミナにバリウム化合物を均一に含浸させた後、バリウム化合物を分解させる方法がある。

【0017】上記方法で使用されるバリウム化合物は、水酸化アルミニウムと混合して用いられる場合には、水酸化アルミニウム水溶液に均一分散するか、または次の硫酸を添加したとき硫酸と反応して均一に硫酸アルミニウム中に分散するものがよく、例えば酸化バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、塩化バリウム等が適用される。硫酸アルミニウム

とバリウム化合物を混合し熱分解する方法においては、硫酸酸性水溶液として均一分散状態を呈するものが良く、例えば酸化バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、塩化バリウム等が適用される。硫酸アルミニウムを熱分解して得たアルミナにバリウム化合物を均一に含浸させた後、バリウム化合物を分解させる方法においては、水溶液が酸またはアルカリに溶解または分散するものが良く例えば酸化バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、塩化バリウム等が適用される。

【0018】遷移アルミナ中への珪素化合物の添加方法は、硫酸アルミニウムを合成する過程で水酸化アルミニウムに混合する方法、硫酸アルミニウムに珪素化合物を混合し熱分解して遷移アルミナを得る方法、および硫酸アルミニウムを熱分解して得たアルミナに珪素化合物を均一に含浸させた後、珪素化合物を分解させる方法がある。

【0019】上記方法で使用される珪素化合物は、本願目的の性能が得られる範囲において特に限定されないが、例えばシリカゲル、シリカゾル、気相法シリカ等の酸化珪素や、有機珪素化合物等が適用される。有機珪素化合物としては、エチルシリケート、エトキシシラン、メチルシリケート、プロピルオルソシリケート、ブチルオルソシリケート、メトキシシラン、トリメトキシシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、ポリメトキシシロキサン等のシランカップリング剤、アセトキシトリメチルシラン、アセトキシトリエチルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジアセトキシジエチルシラン、トリアセトキシエチルシラン等のオルガノアセトキシシラン、メトキシトリエチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、トリメトキシメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、テトラエトキシシラン、トリメチルフェノキシシラン等のオルガノアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、ヘキサプロピルジシラン、ヘキサフェニルジシラン等のオルガノジシラン、トリメチルシラノール、ジメチルフェニルシラノール、トリエチルシラノール、ジエチルシラノール、ジブチルシランジオール、トリフェニルシラノール、ジフェニルシランジオール等のオルガノシラノール、テトラメチルシラン、エチルトリメチルシラン、トリメチルプロピルシラン、トリメチルフェニルシラン、ジエチルジメチルシラン、トリエチルメチルシラン、メチルトリフェニルシラン、テトラエチルシラン、テトラフェニルシラン、ジエチルジフェニルシラン、エチルトリフェニルシラン、トリエチルフェニルシラン等のオルガノシラン、オルガノシランカルボン酸、オルガノシリルメチレン、オルガノポリシロキサン、オルガノ

ヒドロシラン、オルガノポリシラン等があげられる。

【0020】上記方法で使用する  $\text{La}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Si}$  化合物中の  $\text{Na}$ 、 $\text{O}$  量は、得られた遷移アルミナ中の  $\text{Na}$ 、 $\text{O}$  量が 0.10 重量% 以下となるものであれば、特に制限されないが  $\text{Na}$ 、 $\text{O}$  量の少ない化合物の適用が推奨される。

【0021】また BET 比表面積が  $90. \text{cm}^2 / \text{g}$  以上で  $\text{Na}$ 、 $\text{O}$  含有量が約 0.10 重量% 以下の遷移アルミナの得られる範囲において、他の希土類金属元素をランタン化合物中に共存しても良い。例えば、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム等を共存させても良い

【0022】硫酸アルミニウムの加熱・熱分解法より遷移アルミナを製造する方法に於いては、上記方法に於いて準備・調整した液状または固体状の硫酸アルミニウムを、次いで加熱し水分を蒸発して乾燥、固化（乾固と記載する場合もある）させる。硫酸アルミニウムが固体状の場合、加熱により液状に溶解し、次に発泡を生じ、更に加熱を続けると多孔質の塊状品や凝集粒となる。硫酸アルミニウムが液状の場合、加熱により徐々に粘性を増し、発泡を生じ、更に加熱を続けると多孔質の塊状品や凝集粒となる。この時点での多孔質の程度は水の蒸発速度に左右されるので、より多孔質を得るためには急激な水の蒸発を生じせしめればよい。

【0023】尚、乾燥速度をコントロールすれば、発泡を生ずることなく乾固する事ができる。例えば硫酸アルミニウムの結晶水に換算して、8 水塩以下の水を有する硫酸アルミニウムになるまで、 $\text{Al} : (\text{SO})_2$  に換算して硫酸アルミニウム 1 g 当たりの蒸発速度が  $0.01 \text{ mg} / \text{sec} \sim 2.0 \text{ mg} / \text{sec}$  の範囲で乾燥すれば発泡を生じることなく乾固することができる。

【0024】加熱乾固の方法としてはオープン、オイルバス、スプレードライ、フラッシュドライ、流動乾燥、媒体流動乾燥、真空乾燥、ニーダー、ドラムドライヤー、リボンドライヤー、ロータリーキルン、ベルトドライヤー、パドルドライヤー、遠赤外線乾燥機、マイクロ波加熱機、マイクロ波減圧乾燥機、通気乾燥装置等公知の方法が使用できる。加熱温度は特に制限されないが約  $100^\circ\text{C} \sim$  硫酸アルミニウムの分解温度未満で行う。

【0025】加熱と熱分解を同一の加熱装置を用いて行うこともできるが、この方法は加熱用原料が液体の場合、多量の水を蒸発させねばならないことより、工業規模の生産では経済性の点より実用的でない。それ故、加熱と熱分解は別個の工程で実施することが好ましい。加熱は 8 水塩以下、必要に応じて 6 水塩以下に乾燥すれば熱分解工程を窒型気流接触式焼成炉で発泡なく熱分解することができる。

【0026】加熱品（加熱工程が終了した硫酸アルミニウムの乾固品またはランタン、バリウム、珪素の少なく

とも 1 種を含む硫酸アルミニウム乾固品）は、ついで熱分解し遷移アルミナを得る。硫酸アルミニウムを熱分解させる温度は、加熱し乾燥した硫酸アルミニウムの熱分解温度以上で、かつ分解生成した遷移アルミナの BET 比表面積が  $90 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であればよく、具体的には大気中で約  $800^\circ\text{C}$  以上  $\sim 1500^\circ\text{C}$ 、0.1 秒  $\sim 10$  時間、好ましくは約  $900^\circ\text{C}$  以上  $\sim 1500^\circ\text{C}$ 、0.5 秒  $\sim 50$  時間、より好ましくは  $900^\circ\text{C}$  以上  $\sim 1300^\circ\text{C}$ 、10 分  $\sim 50$  時間程度行えばよい。熱分解によって加熱品に含まれる水及び  $\text{SO}_x$  が乾燥品粒子から脱離する事によって遷移アルミナ中に細孔が生じ高比表面積並びに大きい細孔容積を持つ遷移アルミナとなるものと考えられる。これらは薄片板状或いは貝状又は塊状である。

【0027】このようにして得られた硫酸アルミニウムの熱分解法により得られた遷移アルミナは、通常  $\text{Na}$ 、 $\text{O}$  含有量が 0.10 重量% 以下で、初期 BET 比表面積が  $90 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、普通には  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、細孔半径  $32 \sim 1000 \text{ \AA}$  の細孔容積が  $0.5 \text{ cc} / \text{g}$  以上、普通には  $0.6 \text{ cc} / \text{g}$  以上である。該遷移アルミナは添加金属を含有せずとも、 $1100^\circ\text{C} \cdot 5$  時間、加熱後も約  $60 \text{ m}^2 / \text{g}$  の BET 比表面積を有するが、ランタン、バリウム、珪素等の金属或いは金属化合物を含有せしめる場合には  $1200^\circ\text{C} \cdot 5$  時間加熱後も約  $60 \text{ m}^2 / \text{g}$  の BET 比表面積を有する極めて優れた中核用遷移アルミナとなり得る。硫酸アルミニウムの熱分解法による高い BET 比表面積の遷移アルミナ粉末を得る方法は特開平 4 - 270114 号公報を参照することができる。

【0028】本発明に於いては、上記物性を有する遷移アルミナ粒子を中核として用い、該遷移アルミナ粒子をアルミニウム化合物で被覆し、該中核表面に外郭を形成してなる、所謂 2 重構造を有する耐熱性遷移アルミナを提供するものである。中核表面に形成される外郭は、通常アルミナ微粒子より構成され、該微粒子は隣接する粒子が部分的に融着し、かつ外郭の外表面から中核の遷移アルミナ粒子表面へは連通孔を有していることを必須とする。

【0029】該外郭は pH 4 の硝酸酸性スラリー中で 3 分間攪拌処理後も、その外郭が実質的に処理前の形態を保持している必要がある。かかる強度を有する外郭で中核の遷移アルミナ粒子を保護することにより、該耐熱性遷移アルミナ粉末を酸性溶液中に分散し、スラリー状となし、触媒担体表面に被覆処理する場合にあっても、遷移アルミナ粒子の凝縮、収縮による著しい細孔容積の低下及び比表面積の低下が防止可能であり、触媒担体上にクラックの発生等もなく、強固な被覆層の形成を可能とするものである。

【0030】これら二重構造を有する耐熱性遷移アルミナは、酸性スラリー（pH 4 の硝酸酸性スラリー中）に

分散・攪拌し、金属基体に被覆し、150℃・2時間加熱後更に490℃・4時間加熱し、乾燥・固化した場合には、全細孔容積0.4cc/g以上で、その細孔構造は外部遷移アルミナ層の細孔径が小さく、内部の細孔半径が大きいいわゆる「インク壺型細孔分布」であり、細孔半径500Å以下の細孔容積が0.5cc/g以上、細孔半径1000Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上の物性を有する、所謂2元分布の細孔構造を示すものである。従来公知の本発明でも中核として使用している遷移アルミナ粉末をそのまま、酸性スラリー中に分散させ、上記方法と同様に基体に被覆し、乾燥・固化する場合には、細孔半径1000Å以上の細孔容積が殆どなく、所謂1元分布の細孔構造を示すことより、両者は酸性スラリー状態で基体上に被覆処理された状態にあっては、その物性に於いて明らかに異なるものである。

【0031】中核を構成する遷移アルミナ（以下芯材と称する場合がある）に外殻を構成するアルミナ物質（以下、コート材と表現する場合がある）の被覆方法としては、上記物性を有する遷移アルミナが得られれば特に限定されないが、中核とする遷移アルミナ粒子を粉碎しつつ、外殻を構成するアルミニウム化合物を添加し遷移アルミナ粒子表面に被覆する方法、または中核を構成する遷移アルミナ粒子を所望の粒径に粉碎後、外殻を構成するアルミニウム化合物で被覆処理する方法が挙げられる。中核を構成する遷移アルミナの平均粒子径は外殻を構成するアルミニウム化合物で被覆した後の平均粒子径として約1~50μm、好ましくは約3~4μmであればよく、通常、中核遷移アルミナとしては平均粒子径約1~40μmであればよい。

【0032】遷移アルミナの粉碎中に被覆処理する方法としては、粉碎機に芯材とコート材を同時に添加後粉碎しながら被覆する方法、粉碎中にコート材を連続的に添加する方法、粉碎機に芯材とコート材を連続的に添加する方法等がある。例えば気流粉碎機、ジェットミル粉碎機、流動層型ジェットミル、回転ボールミル、振動ボールミル、高剪断型粉碎機、搥潰機、ニーダー、遊星ミル等がある。芯材とコート材は予め混合しておくことが推奨される。処理後の粒径は約1~50μmが好ましい。1μm未満の場合は粉体が嵩高くなり粉塵が立ちやすく触媒化工程の作業環境が悪くなり好ましくない。50μmを越えると触媒基体上の触媒層が厚くなり剥離の原因となる。コート材は固体でもよく液体、スラリー状でも良い。芯材表面に均一に被覆するためにはスラリー状が推奨される。

【0033】芯材としての遷移アルミナを粉碎後被覆処理する方法としては、通常の被覆方法が採用でき、被覆装置としては、混合機や造粒機等を利用することができる。被覆後凝集が起これば約1~50μmに粉碎または解砕すればよい。コート材は固体でもよく液体或いはスラリー状でも良い。芯材表面に均一に被覆するためには

スラリー状が推奨される。被覆装置の種類は特に限定されないが、通常の混合機、造粒機が利用できる。例えば皿形造粒機、パン型造粒機、流動造粒装置、圧力スイング造粒機、高剪断型混合機等がある。またコート材が液体またはスラリー状の場合は乾燥機構を有する機器が推奨される。例えば流動乾燥造粒機、造粒乾燥コーティング機等がある。

【0034】また遷移アルミナを粉碎後被覆する方法としては、芯材をアルミニウム化合物の液体又はスラリーと混合しその混合スラリーを乾燥後解砕することでコートする事もできる。乾燥はできるだけ凝集しない方法が好ましい。例えばスプレードライ、フラッシュドライ、フラッシュジェットドライ、ロータリーキルン、瞬間仮焼等がある。

【0035】遷移アルミナに被覆するアルミニウム化合物は本発明の効果が発現する範囲内において特に限定されず、例えば水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミナゾル、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、フッ化アルミニウムが利用できる。また有機アルミニウムやアルミニウムアルコキシド等も利用できる。また本発明の効果を発現する範囲内において、他の金属元素もしくはその化合物を高細孔容積コート材中に共存しても良い。例えばランタニウム、バリウム、珪素、ジルコニウム、セリウム、希土類化合物、アルカリ土類化合物、白金族化合物、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ネオジウム、プラセオジウム、ユウロピウム、サマリウム、セリウム、銅、鉄、白金、パラジウム、ロジウム、ニッケル、ビスマス、モリブデン、チタン等を共存させても良い。また界面活性剤等の有機物や酸・アルカリを共存させても良い。形態は液体、固体、スラリー、ゾルが使用できる。スラリーやゾルとして使用する場合は水系でも良いし有機溶媒系でも良い。

【0036】コート材としてのアルミニウム化合物中のNa:O量は、得られた耐熱性遷移アルミナ中のNa:O量が0.10重量%以下で有ればよく、Na:O量の少ないアルミニウム化合物の使用が推奨される。コート材の被覆量はアルミナ分として、遷移アルミナ粒子100重量部に対し約3~30重量部であればよい。被覆量が少な過ぎる場合には中核を構成する遷移アルミナ表面を被覆することができず、得られた耐熱性遷移アルミナをpH4の硝酸酸性スラリー中で攪拌処理した場合、処理前の形態を保持し得ず、大きい細孔容積とBET比表面積を維持することができない。他方、被覆量が多過ぎる場合には、細孔容積低下するとともに、所望の耐熱性は得られない。

【0037】被覆処理において性能が維持される範囲内に於いて有機バインダーや無機バインダーを併用しても良い。コート材として推奨されるのはアルミナゾルである。被覆方法としては1~40μmに粉碎した芯材とア



ルミナザオルを水中に分散させフラッシュジェットドライで乾燥させながら分散させる方法が最も推奨される。焼成温度は、芯材の転移温度未満で、かつ上述した本発明の性能を示せば特に限定されるものではなく、外郭が $\alpha$ 転移してもよいが、総比表面積が大きい製品を望む場合には $\alpha$ 転移しない温度以下が好ましい。

【0038】本発明において表面被覆された遷移アルミナはコート材のアルミニウム化合物が遷移アルミナに転移する温度以上で、得られる製品の初期比表面積が約 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上を維持する温度で焼成されることを特徴とする。焼成温度は中核を構成する遷移アルミナが $\alpha$ 化しない温度範囲で、かつ外郭を形成するアルミニウム化合物が遷移アルミナに転移し、さらに隣接する粒子が部分的に融着し酸性スラリー溶液中にあっても崩壊しない強固な外郭を形成するとともに、形成された外郭はその表面から中核の遷移アルミナ表面に達する孔、即ち連通孔を有するとの条件を満足させればよく、中核を構成する遷移アルミナ、さらには被覆に用いたアルミニウム化合物の種類、焼成に用いる装置等により一義的ではないが、通常、約 $500^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 、望ましくは約 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 、約1分～48時間の範囲で実施される。焼成温度が低いと使用過程に於いて酸性スラリーとして使用される場合、解膠し易い。焼成方法としては特に限定されないが、ロータリーキルン、瞬間仮焼、流動焼成、静置焼成、トンネル炉、バッチ炉、雰囲気炉、堅型炉等の通常の設備が使用できる。

【0039】このようにして得られた耐熱性遷移アルミナは平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ で、中核としてNa、O含有量が0.10重量%以下、初期BET比表面積が $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、細孔半径 $32 \sim 1000 \text{ \AA}$ の細孔容積が $0.5 \text{ cc/g}$ 以上の遷移アルミナ粒子表面を、隣接した粒子が部分的に融着しかつ外表面から該遷移アルミナ粒子への連通孔を有するアルミナ製外郭で被覆構成するものであり、かかる構造を有するが故に、該耐熱性遷移アルミナをpH4の硝酸酸性スラリー中で3分間攪拌処理後も、その外郭が実質的に処理前の形態を保持し得るとの特性を有するものである。

【0040】また上記遷移アルミナ中に添加元素としてランタン、バリウム、珪素から選択した1種以上の添加元素を上記した特定量含む場合には、 $1200^\circ\text{C} \cdot 5$ 時間後のBET比表面積が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、pH4の硝酸酸性スラリー中で攪拌処理後も、その外郭が実質的に処理前の形態を保持し得るとの特性を有するものであり、セラミック質ハニカムは勿論、金属基体等の既成成形体表面に被覆するウォッシュコート用組成物原料用アルミナとして、その大きな細孔容積とBET比表面積より軽量でかつ優れた活性を示し、且つウォッシュコート時クラック等が生じず強固に固着した触媒層を与え強度の高い触媒担体として適用が期待される。

【0041】特に完全酸化、非選択脱硝および選択脱硝

用の貴金属触媒のウォッシュコート用組成物原料として適している。得られた貴金属触媒は自動車排ガス処理用、炭化水素、CO、NO<sub>x</sub>を含む各種排ガス処理、触媒燃焼等に利用される。この場合、本発明の効果を失わない範囲において、この用途で用いられる助触媒であるセリウム化合物を本発明の製造工程で添加することは可能である。

【0042】

【発明の効果】以上詳述したごとく、本発明の耐熱性遷移アルミナはNa、O濃度を調整した高細孔容積耐熱性遷移アルミナ表面に、アルミニウム化合物をコートし、一定条件で焼成すると言う簡単な操作によって、細孔容積が大きく、高温においても実質的に初期の遷移アルミナの形態を維持し従来知られていないような比表面積の低下の少ない高比表面積を有するとともに、酸性スラリーで処理した後も解膠せず、これを金属担体等に被覆した場合に於いてもその乾固品にクラックが生ぜず、細孔容積が大きく、耐熱性が優れた遷移アルミナを提供するもので、触媒担体等の分野において、その工業的価値は頗る大なるものである。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

【0044】尚、実施例において物性の測定は以下の方法で行った。

BET比表面積；窒素吸着法（測定温度 $77 \text{ K}$ ）

S濃度；蛍光X線分析法

Na、O濃度；フレイム原子吸光法

【0045】粉体の細孔容積（ $\text{cc/g}$ ）；直径 $20 \text{ mm}$ の鉄製金型にアルミナを $1.5 \text{ g}$ 入れ、上下からシリンドラで押さえ固定し、一軸プレス機でアルミナに $100 \text{ kg/cm}^2$ の成形圧が加わるように加圧し、3分間保持後、取り出し、円盤状のアルミナ成形体を得る。この成形体を水銀圧入方により細孔分布を求め、半径 $32 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ の細孔容積を測定する。

【0046】スラリー乾固品の細孔容積（ $\text{cc/g}$ ）；スラリー乾固品を水銀圧入法により細孔分布を求め、半径 $32 \text{ \AA}$ 以上の細孔容積を全細孔容積として求めた。また細孔半径 $1000 \text{ \AA}$ 以上の細孔容積も同時に測定した。

【0047】耐熱性試験；遷移アルミナ $2 \text{ g}$ をムライト製坩堝に入れシリコン坩堝炉中、露点 $15^\circ\text{C}$ の含水蒸気大気 $1.5 \text{ リットル/分}$ の気流下で $1100^\circ\text{C}$ または $1200^\circ\text{C} \cdot 5$ 時間加熱して耐熱試験を行い、加熱後に於ける比表面積を測定した。

【0048】実施例1

市販のエッチング廃液から合成した結晶硫酸アルミニウム（Al、O、含量 $15.6$ 重量%、Na、O含量 $1$ 重量ppm以下、水分は結晶水として $17$ 水塩）を、 $11$

0℃・10時間乾燥させた。この乾燥品を室温から950℃まで250℃/時の昇温速度で昇温後、950℃・16時間焼成、熱分解し遷移アルミナ(X線回折の結果、大部分が $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった)を得た。得られた遷移アルミナのBET比表面積と細孔容積を測定したところ、152m<sup>2</sup>/gと0.70cc/gであった。また、この遷移アルミナを1100℃・5時間加熱処理後、BET比表面積を調査したところ88m<sup>2</sup>/gであった。この遷移アルミナ(芯材)と日産化学製アルミナゾル#520(ゾル中のアルミナ分 20重量%、アルミナ中のNa 20量 0.01重量%以下)をセイシン企業製ジェットミルSTJ-200に同時投入し、芯材としての遷移アルミナ100重量部に対してアルミナ換算で10重量部コートされるようにアルミナゾルを供給速度を調整し投入して、遷移アルミナを粉碎しながらアルミナゾルを遷移アルミナ表面にコートした。アルミナゾルで被覆処理後の遷移アルミナは次いで150℃・2Hr乾燥後、490℃・4時間焼成して、その後1000℃・10時間焼成する事で最終製品である耐熱性遷移アルミナを得た。このアルミナはX線回折の結果、大部分が $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また耐熱性遷移アルミナ中のNa<sub>2</sub>O量は、0.01重量部以下であった。このものの平均粒子径、初期BET比表面積、1100℃・5時間処理後のBET比表面積を調査した。その結果を表1に示す。また500ccビーカーに、得られた耐熱性遷移アルミナ60gをイオン交換水100g中に攪拌し分散させ、濃硝酸約5gを添加した。添加後市販のジューサーミキサー(VA-W35日立家電販売株式会社製)で3分間攪拌後、さらに2時間スターラーで攪拌することによりpH4の酸性スラリーを作成した。この酸性スラリーにSUS-320S製の金属板を浸漬し引き上げ、90℃・2時間乾燥後、さらに150℃・2時間乾燥し、さらに490℃・4時間焼成し酸性スラリー乾固品を得た。得られた酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表1に示す。

#### 【0049】実施例2

実施例1で使用した結晶硫酸アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量15.6重量%、Na<sub>2</sub>O含量1重量ppm以下、水分は結晶水として17水塩)を、還流装置付きナス型フラスコをマントルヒーターで加熱して溶解させた。この硫酸アルミニウム溶解液に、熱分解後に得られるアルミナ100重量部に対し、Laで3重量部となるように市販の硝酸ランタン(和光純薬製試薬特級)を加え1時間攪拌した後冷却・固化させた。この固化品を実施例1と同様の処理により熱分解し遷移アルミナ(X線回折の結果、大部分が $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった)を得た。得られた遷移アルミナのBET比表面積と細孔容積を測定したところ、150m<sup>2</sup>/gと0.70cc/gであった。また、遷移アルミナの粉体の1200℃・5時間処理後の比表面積を調査したところ87m<sup>2</sup>/gであった。こ

の遷移アルミナに実施例1と同様の方法でアルミナゾルを被覆し耐熱性遷移アルミナを得た。このアルミナはX線回折の結果、大部分が $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また耐熱性遷移アルミナ中のNa<sub>2</sub>O量は、0.01重量部以下であった。このものの平均粒子径、初期BET比表面積、1200℃・5時間処理後のBET比表面積を調査した。その結果を表1に示す。また実施例1と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表1に示す。

#### 【0050】実施例3

実施例1で使用した結晶硫酸アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量15.6重量%、Na<sub>2</sub>O含量1重量ppm以下、水分は結晶水として17水塩)を、還流装置付きナス型フラスコをマントルヒーターで加熱して溶解させた。この硫酸アルミニウム溶解液に、熱分解後に得られるアルミナ100重量部に対し、Baで3重量部となるように市販の硝酸バリウム(和光純薬製試薬特級)を加え1時間攪拌した後、冷却・固化させた。この固化品を実施例1と同様の処理により遷移アルミナ(X線回折の結果、大部分が $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった)を得た。アルミナ(X線回折の結果、大部分が $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった)を得た。得られた遷移アルミナのBET比表面積と細孔容積を測定したところ、151m<sup>2</sup>/gと0.71cc/gであった。また、遷移アルミナの粉体の1200℃・5時間処理後の比表面積を調査したところ88m<sup>2</sup>/gであった。この遷移アルミナに実施例1と同様の方法でアルミナゾルを被覆し耐熱性遷移アルミナを得た。このアルミナはX線回折の結果、大部分が $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また耐熱性遷移アルミナ中のNa<sub>2</sub>O量は、0.01重量部以下であった。このものの平均粒子径、初期BET比表面積、1200℃・5時間処理後のBET比表面積を調査した。その結果を表1に示す。また実施例1と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表1に示す。

#### 【0051】実施例4

実施例1で使用した結晶硫酸アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量15.6重量%、Na<sub>2</sub>O含量1重量ppm以下、水分は結晶水として17水塩)を、還流装置付きナス型フラスコをマントルヒーターで加熱して溶解させた。この硫酸アルミニウム溶解液に、熱分解後に得られるアルミナ100重量部に対し、Siで3重量部となるように市販のシリカゲル(商品名;アエロジル200、日本アエロジル製)を加え1時間攪拌した後、冷却・固化させた。この固化品を実施例1と同様の処理により遷移アルミナ(X線回折の結果、大部分が $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった)を得た。得られた遷移アルミナのBET比表面積と細孔容積を測定したところ、149m<sup>2</sup>/gと0.74cc/gであった。また、遷移アルミナの粉体の1200℃・5時間処理後の比表面積を調査したところ97m



／gであった。この遷移アルミナに実施例 1 と同様の方法でアルミナゾルを被覆し耐熱性遷移アルミナを得た。このアルミナは X 線回折の結果、大部分が  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。また耐熱性遷移アルミナ中の Na、O 量は、0.01 重量部以下であった。このものの平均粒子径、初期 BET 比表面積、1200℃・5 時間処理後の BET 比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0052】実施例 5

実施例 2 で得た熱分解後の遷移アルミナを、ジェットミルで粉砕し平均粒径約 10  $\mu$ m の遷移アルミナの粉砕品を得た。この粉砕品を高剪断型混合機（商品名：スーパーミキサー SMV-20（株）カワタ製）に添加した後、アルミナゾルを 30 分かけて投入しながら混合して、遷移アルミナ表面にアルミナゾルを遷移アルミナ 100 重量部に対しアルミナ換算で 10 重量部被覆し、実施例 1 と同様の方法で乾燥・焼成し、耐熱性遷移アルミナを得た。得られた耐熱性遷移アルミナ中の Na、O 量は、0.01 重量部以下であった。また実施例 1 と同様に粉体の中心粒径、初期比表面積、1200℃5 時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0053】実施例 6

実施例 2 で得た熱分解後の遷移アルミナを、実施例 2 のジェットミルに変えて流動層式カウンタージェットミル（西独アルピネ社製 400 AFG 型）を用いた他は、実施例 2 と同様にしてアルミナゾルをコートした。コート品は実施例 1 と同様の方法で乾燥・焼成する事で最終遷移アルミナを得た。得られた最終遷移アルミナ中の Na、O 量は、0.01 重量部以下であった。また実施例 1 と同様に粉体の中心粒径、初期比表面積、1200℃5 時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0054】実施例 7

実施例 2 で得た熱分解後の遷移アルミナを、ジェットミルで粉砕し平均粒径約 10  $\mu$ m の遷移アルミナの粉砕品を得た。この粉砕品 1 kg と水 3 kg を混合しスラリーを作製し、このスラリーの中にアルミナゾル（日産化学製 #520）をアルミナゾル中のアルミナが遷移アルミナ 100 重量部に対し 10 重量部となる様に添加し攪拌した。このスラリーを瞬間加熱型気流乾燥粉砕機（セイシン企業製 FJD-200）に投入し乾燥しながら粉砕することでアルミナゾルをコートした。コート品は実施例 1 と同様の方法で乾燥・焼成して最終遷移アルミ

ナを得た。得られた最終遷移アルミナ中の Na、O 量は、0.01 重量部以下であった。実施例 1 と同様に粉体の中心粒径、初期比表面積、1200℃5 時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また 500cc ビーカーに、得られた耐熱性遷移アルミナ 60 g をイオン交換水 100 g 中に攪拌し分散させ、濃硝酸約 5 g を添加した。添加後市販のジュサーミキサー（VA-W35 日立家電販売株式会社製）で 3 分間攪拌後、さらに 2 時間スターラーで攪拌することにより pH 4 の酸性スラリーを作成した。この酸性スラリーに SUS-320S 製の金属板を浸漬し引き上げ、90℃・2 時間乾燥後、さらに 150℃・2 時間乾燥し、電子顕微鏡写真を撮り表面観察を行ったがコート層表面にはクラックはなかった。このものを更に 490℃・4 時間焼成し酸性スラリー乾固品を得、細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。このものの細孔分布は細孔半径 100 Å と 1000 Å の位置に細孔の存在する 2 元の細孔分布を示すものであった。

#### 【0055】実施例 8

実施例 2 で得た熱分解の遷移アルミナに、実施例 7 と同様の方法で遷移アルミナ 100 重量部に対しアルミナ換算で 5 重量部となる如くアルミナゾルを被覆し、乾燥・焼成して耐熱性遷移アルミナを得た。得られた耐熱性遷移アルミナ中の Na、O 量は、0.01 重量部以下であった。また実施例 1 と同様に粉体の中心粒径、初期比表面積、1200℃5 時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0056】実施例 9

実施例 8 の方法に於いて、遷移アルミナ 100 重量部に対しアルミナ換算で 20 重量部となる如くアルミナゾルを被覆し、乾燥・焼成して耐熱性遷移アルミナを得た。得られた最終遷移アルミナ中の Na、O 量は、0.01 重量部以下であった。また実施例 1 と同様に粉体の中心粒径、初期比表面積、1200℃5 時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0057】実施例 10

実施例 7 で得られたコート品をコート乾燥後の最終焼成温度 1000℃を 800℃に変えることで最終遷移アルミナを得た。得られた最終遷移アルミナ中の Na、O 量は、0.01 重量部以下であった。また実施例 1 と同様に粉体の中心粒径、初期比表面積、1200℃5 時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0058】実施例 11

市販の高純度アルミナ（住友化学製 AKP-G30 結晶型  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BET比表面積 152 m<sup>2</sup>/g）の細孔容積を測定したところ 0.70 cc/g であった。また 1100℃・5時間処理後の BET比表面積を調査したところ 86 m<sup>2</sup>/g であった。また遷移アルミナ中の Na:O 量は、0.01 重量部以下であった。この遷移アルミナに実施例 7 と同様の方法でアルミナゾルを遷移アルミナ 100 重量部に対しアルミナ換算で 10 重量部となる如く被覆し、乾燥・焼成して耐熱性遷移アルミナを得た。得られた最終遷移アルミナ中の Na:O 量は、0.01 重量部以下であった。また実施例 1 と同様に粉体の中心粒径、初期比表面積、1200℃・5時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0059】実施例 12

実施例 11 で用いた市販遷移アルミナ 1 kg を、La 元素として Al:O、100 重量部に対し 3 重量部となるように酢酸ランタンを溶解させた水溶液 5 リットルに添加し含浸した。この含浸液をフラッシュジェットドライヤーで乾燥後 490℃で焼成し、La 含有遷移アルミナを得た。この La 含有遷移アルミナに実施例 7 と同様の方法でアルミナゾルを遷移アルミナ 100 重量部に対しアルミナ換算で 10 重量部となる如く被覆し、乾燥・焼成して耐熱性遷移アルミナを得た。得られた最終遷移アルミナ中の Na:O 量は、0.01 重量部以下であった。また実施例 1 と同様に粉体の中心粒径、初期比表面積、1200℃・5時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0060】実施例 13

実施例 2 で得た La 含有遷移アルミナを、ジェットミルで粉砕し平均粒径約 10  $\mu$ m の粉砕品を得た。この粉砕品 1 kg に市販の遷移アルミナ粉（日本アエロジル製 商品名アルミナ C）を粉砕品である遷移アルミナ 100 重量部に対しアルミナ換算で 10 重量部となる量を、乾式表面処理装置（奈良機械製 ハイブリタイゼーションシステム NHS-0 型）に投入、混合した後、実施例 1 と同様の方法で乾燥・焼成して耐熱性遷移アルミナを得た。得られた耐熱性遷移アルミナ中の Na:O 量は、0.01 重量部以下であった。また実施例 1 と同様に粉体の中心粒径、初期比表面積、1200℃・5時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリ

ー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0061】比較例 1

実施例 1 と同様の方法で、硫酸アルミニウムを乾燥、焼成する事で遷移アルミナを得、得られた遷移アルミナをジェットミルで粉砕し平均粒子径約 10  $\mu$ m の遷移アルミナを得た。得られた遷移アルミナ中の Na:O 量は、0.01 重量部以下であった。実施例 1 と同様に初期比表面積、1100℃・5時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。このものの細孔分布は細孔半径が約 100 Å の位置に細孔の存在する 1 元分布の細孔分布を示した。またこの酸性スラリーに SUS-320S 製の金属板を浸漬した後、これを引き上げ、90℃・2時間乾燥後、150℃・2時間乾燥し表面観察を行った。その結果コート層表面には多数のクラックがあった。

#### 【0062】比較例 2

実施例 2 で得た La 含有遷移アルミナを、ジェットミルで粉砕し、平均粒径約 10  $\mu$ m の遷移アルミナとした。得られた遷移アルミナ中の Na:O 量は、0.01 重量部以下であった。実施例 1 と同様に粉体の初期比表面積、1200℃・5時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、SUS-320S 製の金属板を浸漬した後、これを引き上げ、90℃・2時間乾燥後、150℃・2時間乾燥し電子顕微鏡写真を撮って表面観察を行った。その結果コート層表面には多数のクラックがあった。このものを更に 490℃・4時間焼成し酸性スラリー乾固品を得、細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。このものは細孔半径が約 100 Å の位置に細孔の存在する 1 元分布の細孔分布を示した。

#### 【0063】比較例 3

実施例 7 の方法に於いて、被覆品の乾燥後の最終焼成温度を 800℃に変えた他は実施例 7 と同一の条件で耐熱性遷移アルミナを得た。得られた耐熱性遷移アルミナ中の Na:O 量は、0.01 重量部以下であった。また実施例 1 と同様に粉体の平均粒径、初期比表面積、1200℃・5時間処理後の比表面積を調査した。その結果を表 1 に示す。また実施例 1 と同様に酸性スラリーを作成し、酸性スラリー乾固品の細孔分布を調査した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0064】

【表 1】

		粉 体			スラリー乾固品		
		平均 粒径  cc/g	B E T 比表面積			細孔容積	
			初期 ㎡/g	1100℃ ㎡/g	1200℃ ㎡/g	全細孔容積 cc/g	>1000 Å cc/g
実施例	1	5	122	85	-	0.56	0.08
	2	5	105	-	64	0.58	0.08
	3	5	121	-	80	1.04	0.17
	4	6	130	-	90	0.77	0.13
	5	7	120	-	73	1.12	0.50
	6	6	115	-	61	1.31	0.35
	7	5	116	-	67	1.73	0.98
	8	6	105	-	70	1.70	0.50
	9	6	120	-	61	1.78	0.97
	10	6	150	-	67	1.78	0.13
	11	5	112	68	-	1.16	0.50
	12	5	113	-	62	1.16	0.49
	13	6	106	-	63	1.15	0.48
比較例	1	6	110	85	-	0.60	0.00
	2	5	121	-	89	0.59	0.00
	3	7	105	-	68	0.95	0.00

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
35/10

識別記号 庁内整理番号  
301

F I  
35/10

技術表示箇所

301 H  
301 J

F01N 3/10  
// C01F 7/32

F01N 3/10  
C01F 7/32